

Effect of Iodide Ions on Corrosion Inhibition of Mild Steel in 0.5 M H₂SO₄ by Poly(4-Vinylpyridine)

Lahcène Larabi*, Yahia Harek

Laboratoire de Chimie des Eaux et Corrosion, Département de Chimie, Université de Tlemcen,
B.P. 119, Tlemcen 13000, ALGERIE

Received 13 November 2003; accepted in revised form 3 June 2004

Abstract

The effect of iodide ions on the corrosion inhibition of mild steel in 0.5 M sulfuric acid in the presence of poly(4-vinylpyridine) (P4VP) was studied by weight loss and different electrochemical techniques such as electrochemical impedance spectroscopy, potentiodynamic polarization and polarization resistance measurements. The obtained results showed that poly(4-vinylpyridine) effectively reduces the corrosion rate of mild steel. The addition of potassium iodide (KI) enhanced the inhibition efficiency (P%). The synergism parameter (S_p) calculated from inhibition efficiency was found to be greater than unity, suggesting that the phenomenon of synergism exists between P4VP and iodide ions. The adsorption of P4VP alone and in combination with KI followed Frumkin adsorption isotherm. The effect of temperature indicated that the inhibition efficiency of P4VP decreases with increasing temperature. Study of temperature effect showed also that inhibition efficiency of (P4VP + KI) does not depend on temperature. The apparent activation energies in the absence and in the presence of P4VP and (P4VP + KI) were determined.

Keywords: mild steel, corrosion inhibition, poly(4-vinylpyridine), sulfuric acid.

Introduction

L'utilisation des acides trouve une large application dans le domaine industriel. Or, les solutions aqueuses acides constituent généralement des milieux agressifs pour les métaux et alliages. Pour pallier ce phénomène indésirable, les inhibiteurs organiques dont le mode d'action résulte généralement de leur adsorption sur la surface du métal sont les plus fréquemment employés. Leur

* Corresponding author. E-mail address: larabi_lahcene@yahoo.fr

choix dépend du type d'acide, de sa concentration, de la température et du matériau métallique exposé à l'action de la solution acide. Ainsi, les inhibiteurs contenant du soufre sont efficaces dans l'acide sulfurique [1-4], tandis que ceux contenant l'azote tels que les hétérocycles azotés [5-10] et les aminoacides [11] sont efficaces en milieux chlorhydriques. Concernant les autres types d'inhibiteurs, il est reconnu que les polymères hydrosolubles révèlent un intérêt particulier. Khalifa et al. [12] ont montré l'efficacité inhibitrice importante du poly(4-vinylpyridine) vis-à-vis de la corrosion du cuivre en milieu HNO_3 3 M. D'autre part, de bons résultats ont été trouvés avec le même polymère et ses dérivés concernant l'inhibition de la corrosion du fer dans H_2SO_4 1 M [13,14], de l'alliage Cu60-Zn40 dans HNO_3 0.5 M [15], de l'acier dans HCl 1 M et HClO_4 1M [16,17] et du zinc dans H_2SO_4 1 M [18].

Par ailleurs, il est connu que l'inhibition de la corrosion peut être améliorée par la présence de plusieurs inhibiteurs dans le milieu corrosif. Ce phénomène appelé effet de synergie a été étudié, dans le cas de l'influence des ions iodure, par différents auteurs [19-22].

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence des ions iodure sur la corrosion d'un acier doux dans H_2SO_4 0.5 M en présence du poly(4-vinylpyridine). Des mesures gravimétriques et électrochimiques ont été effectuées pour réaliser cette étude.

Conditions expérimentales

Le poly(4-vinylpyridine) a été synthétisé, sous vide, par polymérisation radicalaire du 4-vinylpyridine dans le méthanol selon la méthode de Krich et al. [23]. Le polymère a été fractionné par une précipitation partielle à partir de la solution de méthanol avec l'acétate d'éthyle. Sa structure a été caractérisée par les techniques spectroscopiques RMN- ^1H et IR. La masse molaire, M , a été estimée par viscosimétrie utilisant le méthanol comme solvant. En effet, cette technique est basée sur la relation de Mark Houwink entre la viscosité intrinsèque, η_r , et la masse molaire moyenne du polymère ($\eta_r = K.M^b$ où K et b sont des constantes qui dépendent du couple polymère/solvant et qui, dans notre

cas, sont respectivement égaux à 2.5×10^{-4} et 0.687). Le polymère obtenu présente une masse moléculaire moyenne de 7500.

La solution corrosive est une solution H_2SO_4 0.5 M, obtenue par dilution de l'acide concentré à 98% de marque Prolabo avec de l'eau bidistillée. Le milieu d'essai est préalablement désaéré pendant une heure par barbotage d'azote pur.

Le matériau utilisé est un acier doux de composition: 0.14% C, 0.21% Si, 0.01% Al, 0.012% S, 0.09% Mn, 0.06% Cu et 99.37% Fe. Les échantillons d'acier sont préparés, avant immersion dans les solutions, par un polissage au papier abrasif de granulométrie décroissante allant jusqu'à 1000, puis ils sont rincés à l'eau bidistillée, dégraissés par l'éthanol et séchés à l'étuve.

Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé des courbes de polarisation et pour la réalisation des mesures d'impédance électrochimique est l'ensemble Potentiostat / Galvanostat PGZ 301 associé au logiciel «VoltaMaster 4». Les courbes intensité-potential sont obtenues en mode potentiodynamique avec une vitesse de balayage de 30 mV/mn. Cette vitesse nous a permis de nous placer dans des conditions quasi-stationnaires et d'avoir une bonne reproductibilité des résultats [24]. Avant le tracé des courbes, l'électrode de travail est polarisée à -800 mV pendant 15 min afin de la décaper puis maintenue à son potentiel d'abandon pendant 60 min. La détermination de la résistance de polarisation, R_p , s'est faite dans les mêmes conditions que le tracé des courbes de polarisation. La mesure est réalisée dans un intervalle de potentiel de ± 10 mV centré au potentiel d'abandon.

Les mesures d'impédance sont effectuées à 25 °C après deux heures d'immersion en milieu acide. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon est de 10 mV crête à crête, à des fréquences comprises entre 10 kHz et 20 mHz, avec 5 points par décade.

Pour tous les essais réalisés, nous avons utilisé une cellule à trois électrodes, thermostatée et à double paroi. L'électrode auxiliaire est une électrode de platine. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS) munie d'un capillaire de Luggin dont l'extrémité est placée près de l'électrode de travail pour minimiser l'influence de la chute ohmique. L'électrode de travail

est sous forme d'un disque de surface $S = 0.5 \text{ cm}^2$. Cette dernière est introduite dans un porte échantillon en polytétrafluoroéthylène disposé face à l'électrode auxiliaire.

Pour l'étude gravimétrique, nous avons utilisé une cellule à double paroi munie d'un thermomètre. La température est fixée à $25 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ grâce à un bain thermostaté à circulation d'eau de marque Julabo. Afin d'éviter les effets de bord, l'acier est découpé sous forme d'échantillons de géométrie circulaire et de surface égale à 3 cm^2 . Le temps d'immersion est fixé à 60 min.

Résultats et discussion

Courbes et résistances de polarisation

Influence de la concentration du P4VP

La Fig. 1 représente les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier, en milieu H_2SO_4 désaéré sans et avec addition du P4VP à différentes concentrations. Les paramètres électrochimiques tirés de ces courbes sont donnés dans le tableau 1.

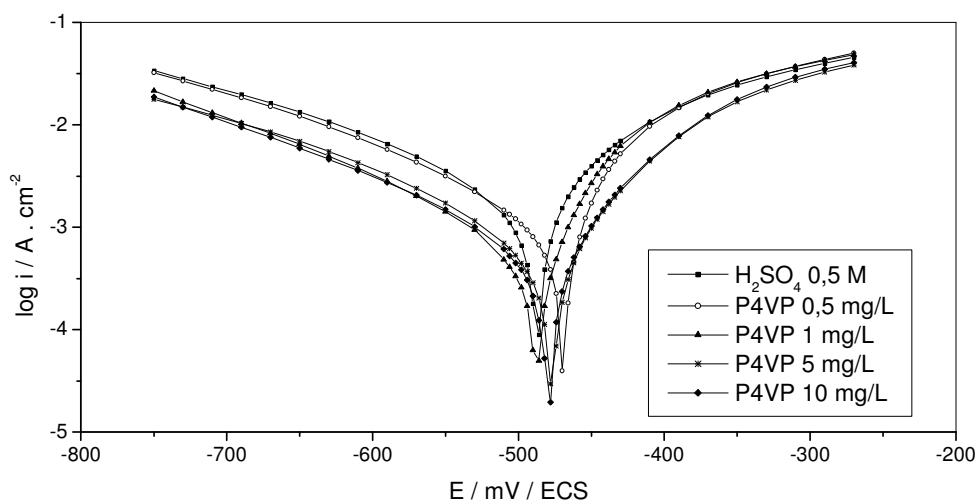


Figure 1. Courbes de polarisation de l'acier dans H_2SO_4 0.5 M sans et avec addition du P4VP à différentes concentrations.

L'efficacité inhibitrice du P4VP est donnée par la relation:

$$P (\%) = \left(1 - \frac{i'_{corr}}{i_{corr}}\right) \times 100 \quad (1)$$

où i_{corr} et i'_{corr} représentent les densités de courant de corrosion déterminées par extrapolation des droites cathodiques de Tafel au potentiel de corrosion, en se servant du logiciel VoltaMaster 4, sans et avec addition de l'inhibiteur.

Tableau 1. Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes courant-tension et des mesures de résistance de polarisation de l'acier dans H_2SO_4 0.5 M sans et avec addition du P4VP à différentes concentrations.

| Conc. du P4VP/ (mg.L ⁻¹) | E_{corr} / (mV/ECS) | i_{corr} / ($\mu A.cm^{-2}$) | R_p / ($\Omega.cm^2$) | b_c / (mV.dec ⁻¹) | (P) i_{corr} / (%) | (P) R_p / (%) |
|---|--------------------------|-------------------------------------|------------------------------|------------------------------------|-------------------------|--------------------|
| H_2SO_4 0.5 M | -478 | 1860 | 17 | 230 | - | - |
| 0.5 | -461 | 966 | 26 | 200 | 48.1 | 34.6 |
| 1 | -477 | 599 | 46 | 191 | 67.8 | 63.0 |
| 5 | -468 | 548 | 75 | 194 | 70.5 | 77.3 |
| 10 | -470 | 462 | 80 | 190 | 75.2 | 78.7 |

A partir de ces résultats nous pouvons faire les remarques suivantes:

- Les courbes de polarisation cathodique se présentent sous forme de droites indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure.
- L'ajout du P4VP fait varier légèrement la valeur de la pente cathodique b_c . Ce résultat suggère que le mécanisme de réduction du proton n'est pratiquement pas affecté par l'addition de l'inhibiteur.
- L'action du P4VP se traduit par une diminution des courants anodiques et cathodiques. Ce résultat montre que l'addition du P4VP réduit la dissolution anodique du fer et retarde l'évolution de la décharge des ions H^+ . Cependant, aux potentiels supérieurs à -300 mV, le P4VP ne montre aucun effet sur les courbes anodiques. Ceci suggère que l'action inhibitrice du P4VP dépend du potentiel et qu'un processus de désorption apparaît aux potentiels élevés.

- L'efficacité inhibitrice du P4VP augmente avec la concentration et atteint une valeur maximale de l'ordre de 75% à 10 mg/L.

- Le potentiel de corrosion varie très peu avec l'augmentation de la concentration du P4VP, confirmant ainsi le caractère mixte de l'inhibiteur avec toutefois une légère tendance anodique.

Sur le tableau 1 nous avons reporté les valeurs de la résistance de polarisation R_p pour les différentes concentrations du P4VP. Nous remarquons que R_p augmente avec la concentration de l'inhibiteur pour se stabiliser autour d'une valeur de $80 \Omega \text{ cm}^2$ à 10 mg/L. L'efficacité inhibitrice est déterminée, dans ce cas, par la relation suivante:

$$P(\%) = \left(1 - \frac{R_p}{R'_p}\right) \times 100 \quad (2)$$

où R_p et R'_p représentent les résistances de polarisation en absence et en présence de l'inhibiteur. Le taux d'inhibition maximal déterminé par cette méthode est de 78.7%.

Influence de la concentration de KI

La résistance de polarisation, le courant de corrosion de l'acier ainsi que l'efficacité inhibitrice sont déterminés dans H_2SO_4 0.5 M en présence du P4VP 5 mg/L et à différentes concentrations de KI. Les résultats sont regroupés dans le tableau 2 dont l'analyse permet de constater que l'addition de KI s'accompagne d'une nette diminution du courant de corrosion et d'une augmentation de la résistance de polarisation. Ce résultat met en évidence l'effet de synergie entre le P4VP et les ions I^- . Le maximum de synergie est observé pour une concentration de KI égale à 0.02% et toute augmentation ultérieure de la concentration de KI est accompagnée par une diminution de la valeur de l'efficacité inhibitrice.

Effet de synergie entre le P4VP et les ions I^-

Les courbes de polarisations de l'acier, en milieu H_2SO_4 0.5 M désaéré avec KI à 0.02% et pour différentes concentrations du P4VP sont illustrées par la Fig. 2. Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées à partir de

ces courbes et des expériences ayant trait aux mesures de la résistance de polarisation ainsi que les efficacités inhibitrices sont données dans le tableau 3.

Tableau 2. Paramètres de polarisation de l'acier dans H_2SO_4 0.5 M contenant le P4VP à 5 mg.L^{-1} en présence de KI à différentes concentrations.

| Conc. de KI/ (%) | $E_{\text{corr}}/$ (mV/ECS) | $i_{\text{corr}}/$ ($\mu\text{A.cm}^{-2}$) | $R_p/$ ($\Omega.\text{cm}^2$) | $b_c/$ (mV.dec $^{-1}$) | P/ (%) |
|---------------------|--------------------------------|---|------------------------------------|-----------------------------|-----------|
| - | -468 | 548 | 075 | 194 | 70.5 |
| 0.01 | -466 | 133 | 146 | 190 | 92.8 |
| 0.02 | -445 | 80 | 163 | 145 | 95.7 |
| 0.10 | -462 | 96 | 154 | 176 | 94.8 |
| 0.15 | -464 | 136 | 142 | 186 | 92.7 |

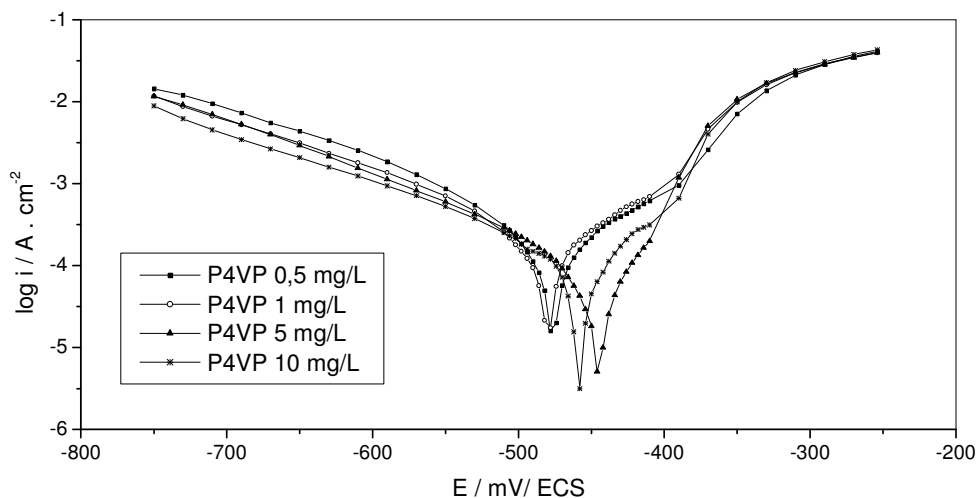


Figure 2. Courbes de polarisation de l'acier en milieu H_2SO_4 0.5 M en présence du P4VP à différentes concentrations et de KI à 0.02%.

Les courbes cathodiques se présentent, ici également, sous forme de droites de Tafel et la présence simultanée du P4VP et de KI n'a pas une influence notable sur les valeurs de leur pente. Le mélange KI + P4VP influe donc très peu sur le

mécanisme de réduction du proton. Dans le domaine anodique, l'action conjointe du P4VP et du KI se traduit par une diminution nette des densités de courant d'oxydation. De plus, nous remarquons que le potentiel de désorption, E_u , correspondant à l'augmentation rapide du courant dans la deuxième région anodique reste pratiquement constant quelle que soit la concentration du P4VP.

Tableau 3. Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques obtenus par mesure de polarisation de l'acier dans H_2SO_4 0.5 M en présence de P4VP à différentes concentrations et de KI 0.02%.

| Conc. du P4VP/ (mg.L ⁻¹) | E_{corr} / (mV/ECS) | i_{corr} / ($\mu A.cm^{-2}$) | R_p / ($\Omega.cm^2$) | b_c / (mV.dec ⁻¹) | (P) i_{corr} / (%) | (P) R_p / (%) |
|---|--------------------------|-------------------------------------|------------------------------|------------------------------------|-------------------------|--------------------|
| H_2SO_4 0.5 M | -478 | 1860 | 17 | 230 | - | - |
| 0.5 | -477 | 262 | 47 | 166 | 85.9 | 63.8 |
| 1 | -481 | 197 | 71 | 170 | 89.4 | 76.1 |
| 5 | -445 | 80 | 163 | 145 | 95.7 | 89.6 |
| 10 | -453 | 106 | 121 | 170 | 94.3 | 85.9 |

Il est important de noter dans ce contexte que sous l'influence de KI, ce potentiel est déplacé à droite par rapport à celui relatif au P4VP seul. En effet, dans ce dernier cas, l'augmentation rapide des courants anodiques apparaît à des potentiels proches du potentiel de corrosion, notamment pour les faibles concentrations du P4VP. Ainsi, l'ensemble (P4VP + KI) combine l'avantage de KI (E_u élevé) et celui de P4VP (assez grande efficacité inhibitrice).

De plus, nous constatons à partir du tableau 3, d'une part, une augmentation de l'efficacité inhibitrice par rapport à celle du P4VP seul et, d'autre part, un déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs positives sous l'effet de la présence de KI. Ce résultat peut être expliqué par l'adsorption des ions I⁻ à la surface de l'acier qui a pour conséquence de favoriser celle du P4VP aux faibles potentiels.

L'effet de synergie entre le P4VP et les ions I⁻ est mis en évidence aussi par les valeurs de la résistance de polarisation qui augmentent sensiblement comparées à celle relatives au P4VP seul ou à KI seul. Ceci peut être dû au fait que l'ajout

de KI stabilise l'adsorption du P4VP à la surface de l'acier. Cette stabilisation apparaît grâce aux interactions électrostatiques entre les ions Γ et les polycations $P4VPH^+$. Toutefois, il est possible que le rechargement négatif de la surface du métal ne soit pas l'unique cause de l'effet de synergie. En effet, d'après Frumkin [25], la chimisorption des anions peut rendre l'électrode partiellement hydrophobe. De plus, Aramaki [26] a souligné que l'adsorption des bases molles telles que les ions Γ a pour effet de rendre la surface de l'électrode plus molle. Aussi, ces deux facteurs ont pour conséquence de faciliter l'adsorption sur le métal de larges molécules organiques telles que le P4VP. D'autre part, il est utile de noter que les composés organiques sont capables de provoquer des interactions molles c'est à dire des liaisons covalentes à travers leurs électrons π ou leurs liaisons insaturées.

Spectroscopie d'impédance électrochimique

Influence de la concentration du P4VP

La Fig. 3 représente les diagrammes de Nyquist de l'acier dans H_2SO_4 en absence et en présence de l'inhibiteur P4VP.

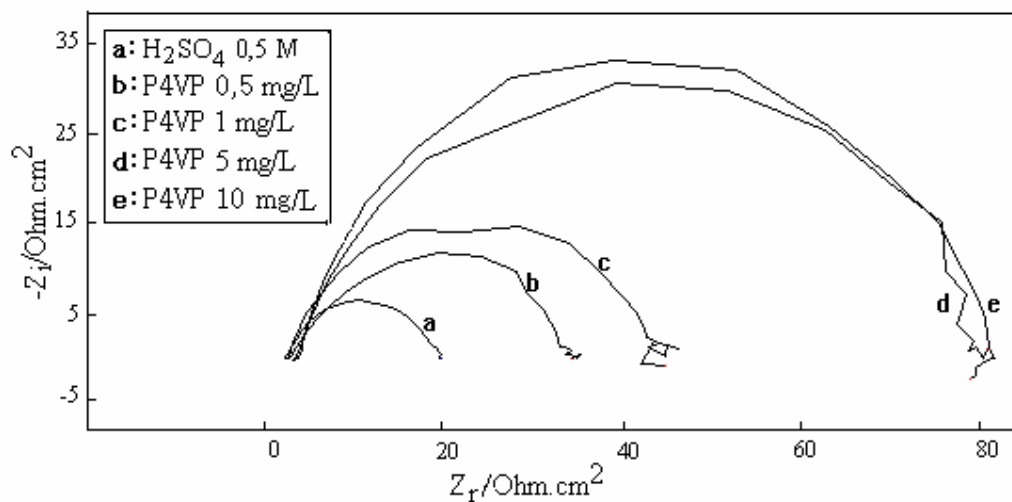


Figure 3. Diagrammes de Nyquist de l'acier en milieu H_2SO_4 0.5 M sans et avec addition du P4VP à différentes concentrations.

Nous remarquons, pour toutes les concentrations utilisées, la présence d'une seule boucle capacitive correspondant à la résistance de transfert de charge. A partir de ces diagrammes réalisés aux potentiels d'abandon, nous avons pu accéder aux valeurs de la résistance de transfert de charge R_t et de la capacité de la double couche C_{dl} et par conséquent à l'efficacité inhibitrice du P4VP dans les conditions opératoires utilisées.

Les valeurs de la résistance de transfert de charge sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels, tel que suggéré par Haruyama et Tsuru [27]. La capacité de la double couche C_{dl} est déterminée à la fréquence pour laquelle la partie imaginaire de l'impédance est maximale ($-Z''_{max}$) à partir de l'équation:

$$f(-Z''_{max}) = \frac{1}{2\pi C_{dl} R_t} \quad (3)$$

L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier est calculée à partir de la résistance de transfert de charge selon la relation:

$$P(\%) = \left(1 - \frac{R'_t}{R_t}\right) \times 100 \quad (4)$$

où R'_t et R_t représentent respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charge en présence et en absence de l'inhibiteur.

Les paramètres relatifs aux mesures des impédances électrochimiques de l'acier en milieu H_2SO_4 0.5 M avec et sans P4VP sont regroupés dans le tableau 4 à partir duquel nous pouvons faire les remarques suivantes:

- La résistance de transfert de charge augmente avec la concentration de l'inhibiteur tandis que la capacité de la double couche diminue au fur et à mesure que la quantité du P4VP croît. La diminution de C_{dl} est due à l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier qui a pour effet de réduire la surface active de l'électrode.
- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de 78% à 10 mg/L. Ce résultat est en bon accord

avec ceux trouvés par les mesures de résistances de polarisation et des densités de courant de corrosion.

Tableau 4. Efficacité inhibitrice et paramètres relatifs aux mesures d'impédance électrochimique de l'acier en milieu H_2SO_4 0.5 M sans et avec ajout du P4VP.

| Conc. du P4VP/ (mg.L^{-1}) | R_t / ($\Omega.\text{cm}^2$) | C_{dl} / ($\mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$) | P/ (%) |
|--|-------------------------------------|--|-----------|
| H_2SO_4 0.5 M | 17 | 233 | - |
| 0.5 | 30 | 159 | 42.0 |
| 1 | 44 | 95 | 60.4 |
| 5 | 77 | 83 | 77.4 |
| 10 | 80 | 81 | 78.0 |

Influence de KI

La Fig. 4 représente les diagrammes de Nyquist de l'acier, au potentiel de corrosion, dans H_2SO_4 0.5 M contenant différentes concentrations du P4VP en présence de KI à 0.02%. Les caractéristiques électrochimiques (R_t et C_{dl}) ainsi que l'efficacité inhibitrice relatives à ces mesures sont regroupées dans le tableau 5.

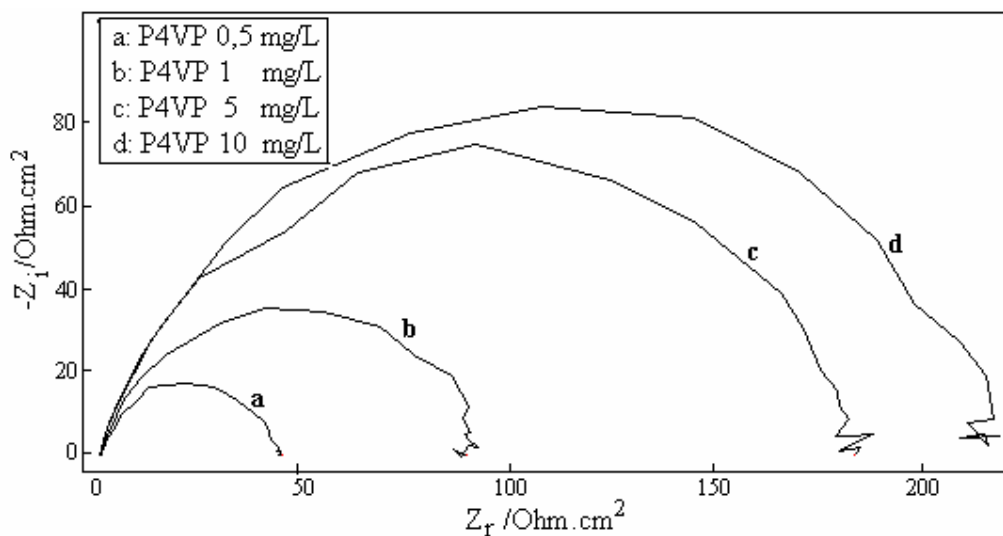


Figure 4. Diagrammes de Nyquist de l'acier en milieu H_2SO_4 0.5 M en présence du P4VP à différentes concentrations et de KI à 0.02%.

Nous observons une augmentation de R_t et une diminution de C_{dl} avec la concentration du P4VP. Nous remarquons, par ailleurs, que ces variations sont plus accrues par rapport à celles observées dans le cas du P4VP seul. Ce phénomène peut être expliqué par l'adsorption conjointe des anions Γ et du P4VP à la surface de l'acier.

Au vu des résultats du tableau 5, nous constatons également que l'addition de KI améliore l'efficacité inhibitrice du P4VP. En effet, le maximum du taux d'inhibition est de l'ordre de 92% en présence de KI alors qu'il ne dépassait pas 78% en son absence. Ainsi, l'effet de synergie entre le P4VP et les ions Γ vient d'être confirmé par cette méthode transitoire.

Tableau 5. Efficacité inhibitrice et paramètres relatifs aux mesures des impédances électrochimiques de l'acier en milieu H_2SO_4 0.5 M en présence de KI à 0.02 % et de P4VP à différentes concentrations.

| Conc. du P4VP/ (mg.L ⁻¹) | R_t / ($\Omega.cm^2$) | C_{dl} / ($\mu F.cm^{-2}$) | P/ (%) |
|---|------------------------------|-----------------------------------|-----------|
| H_2SO_4 0.5 M | 17 | 233 | - |
| 0,5 | 44 | 148 | 61.4 |
| 1 | 90 | 72 | 81.1 |
| 5 | 186 | 55 | 90.9 |
| 10 | 215 | 46 | 92.1 |

Etude gravimétrique

La vitesse de corrosion de l'acier est déterminée par perte de masse, après une heure d'immersion dans H_2SO_4 0.5 M, en absence et en présence du P4VP seul à différentes concentrations puis ensuite en combinaison avec KI à 0.02 %.

L'efficacité inhibitrice P% est déterminée à partir de la relation suivante:

$$P(\%) = \left(1 - \frac{W}{W_0}\right) \times 100 \quad (5)$$

où W_0 et W sont respectivement la vitesse de corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 0.5 M sans et avec ajout des composés testés. Les résultats sont regroupés dans le tableau 6.

Tableau 6. Efficacité inhibitrice et vitesse de corrosion de l'acier dans H_2SO_4 0.5 M en absence et en présence du P4VP seul à différentes concentrations et en combinaison avec KI 0.02 %.

| Conc. du P4VP/ (mg.L ⁻¹) | Conc. de KI/ (%) | Vitesse de corr. (w)/ (mg.cm ⁻² .h ⁻¹) | P/ (%) |
|---|---------------------|--|-----------|
| H_2SO_4 0.5 M | ---- | 1.404 | - |
| 0.1 | ---- | 1.049 | 25.3 |
| 0.1 | 0.02 | 0.316 | 77.5 |
| 0.5 | --- | 0.598 | 57.4 |
| 0.5 | 0.02 | 0.251 | 82.1 |
| 1 | ---- | 0.363 | 73.7 |
| 1 | 0.02 | 0.170 | 87.7 |
| 5 | ---- | 0.323 | 77.0 |
| 5 | 0.02 | 0.114 | 91.9 |
| 10 | ---- | 0.300 | 78.6 |
| 10 | 0.02 | 0.108 | 92.3 |

Nous remarquons qu'en présence du P4VP seul, l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration pour atteindre une valeur maximale de 78.6 % à 10 mg/L. Ce résultat est en bon accord avec celui trouvé par Abed et al. [13]. En effet, ces auteurs ont observé un taux d'inhibition maximal de 78% correspondant à une concentration de P4VP égale à 250 mg/L, le milieu corrosif étant H_2SO_4 1 M.

Par ailleurs, l'addition de KI diminue considérablement la vitesse de corrosion et par conséquent elle fait augmenter d'une manière significative l'efficacité inhibitrice du P4VP. Ainsi et à l'instar des autres techniques utilisées, cette étude met clairement en évidence l'effet de synergie entre les ions I^- et le P4VP. Cette conclusion s'accorde parfaitement avec les résultats trouvés par d'autres chercheurs [20 – 22].

Paramètre de synergie

Le paramètre de synergie S_p pour différentes concentrations du P4VP dans H_2SO_4 0.5 M est déterminé à partir de la relation proposée par Aramaki et Hackerman [28].

$$S_p = \frac{1 - P_{1+2}}{1 - P'_{1+2}} \quad (6)$$

avec

$$P_{1+2} = (P_1 + P_2) - (P_1 \times P_2) \quad (7)$$

où P_1 est l'efficacité inhibitrice des anions, P_2 celle des cations et P'_{1+2} est celle des cations en combinaison avec les anions déterminée expérimentalement.

Tableau 7. Paramètre de synergie pour différentes concentrations du P4VP.

| Concentration du P4VP (mg.L ⁻¹) | 0.5 | 1 | 5 | 10 |
|---|------|------|------|------|
| Paramètre de synergie, S_p | 1.32 | 1.10 | 2.44 | 1.60 |

Les valeurs de S_p sont données dans le tableau 7. Nous remarquons que toutes les valeurs de S_p sont supérieures à l'unité. Ce résultat montre que l'inhibition élevée de la corrosion de l'acier par le mélange (P4VP + KI) est due uniquement à l'effet de synergie. Notons ici que pour calculer S_p nous avons utilisé les valeurs de $P\%$ tirées à partir des courbes de polarisation. A titre indicatif, la valeur de P_1 est égale à 0.64 pour une concentration de KI égale à 0.02 %. Par ailleurs, il est important de souligner qu'Aramaki [29] a expliqué l'effet de synergie soit par une adsorption compétitive, soit par une adsorption coopérative entre les deux composés. Dans le premier cas, les deux composés sont adsorbés sur des sites différents à la surface de l'électrode alors que dans le second cas, un est chimisorbé sur la surface du métal et l'autre vient se physisorber sur celui-ci. Si $S_p < 1$, on est en présence d'une adsorption compétitive. Si par contre $S_p > 1$, une adsorption coopérative se produit. Les valeurs obtenues dans cette étude sont bien supérieures à l'unité ce qui montre une adsorption coopérative entre le P4VP et le KI.

Isothermes d'adsorption

Pour tracer une isotherme, le taux de recouvrement θ relatif à chaque concentration de l'inhibiteur doit être préalablement déterminé. Etant donné que, dans notre cas, le mécanisme de la décharge du proton est le même en absence et en présence des inhibiteurs, le polymère P4VP ou le mélange (P4VP + KI) agissent par simple adsorption en bloquant les sites actifs du métal. Ainsi, la vitesse apparente de corrosion de l'acier est proportionnelle au rapport de la fraction de sites occupés θ et de celle de ceux non occupés $1 - \theta$. Le taux de recouvrement θ est déterminé par le rapport $P\%/100$. Ici, $P\%$ est évalué à partir de la méthode gravimétrique.

Sur la Fig. 5, nous avons représenté l'évolution de θ en fonction du logarithme népérien de la concentration du P4VP en absence et en présence de KI à 0.02 %. Nous remarquons, dans les deux cas, que les courbes $\theta = f(\ln C)$ se présentent sous forme d'un S caractéristique de l'isotherme d'adsorption de Frumkin d'équation:

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-a\theta) = KC \quad (8)$$

avec

$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (9)$$

où K est la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption, a est une constante d'attraction et ΔG_{ads} est l'enthalpie libre standard d'adsorption.

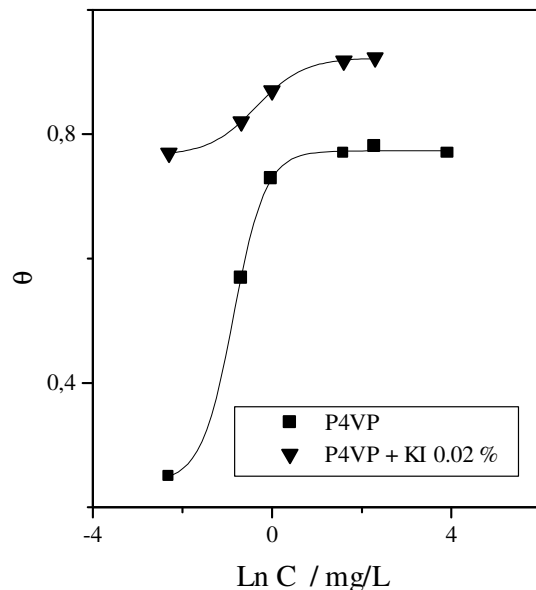


Figure 5. Modèles de l'isothermes de Frumkin pour l'adsorption du P4VP et du mélange (P4VP + KI) sur la surface de l'acier dans H_2SO_4 0.5 M.

Les valeurs moyennes de ΔG_{ads} calculées dans le cas du P4VP seul et du mélange (P4VP + KI) sont respectivement égales à -58.8 et -97.2 kJ/mole. Les valeurs négatives de ΔG_{ads} montrent la spontanéité du processus d'adsorption du P4VP et du mélange (P4VP + KI). La valeur de ΔG_{ads} plus grande dans le cas du P4VP seul met en évidence l'existence des forces de répulsion dans la couche d'adsorption [30]. De plus, la valeur négative de la constante d'attraction ($a = -6.42$) fournit une preuve supplémentaire sur l'existence des forces de répulsion entre les cations organiques adsorbés [31]. En présence des ions I une adsorption simultanée d'anions et de cations se produit. Ce phénomène s'accompagne par l'apparition de forces d'attraction qui donnent naissance à la formation d'une couche compacte d'adsorption ayant une valeur de ΔG_{ads} plus faible [32].

Influence de la température

Les interactions entre la surface de l'électrode et la solution agressive en absence et en présence de l'inhibiteur peuvent être modifiées sous l'action de la

température. Dans le but d'élucider le mécanisme d'inhibition et de déterminer l'énergie d'activation, nous avons réalisé des mesures de polarisation sur l'acier dans H₂SO₄ 0.5 M en absence et en présence du P4VP à 5 mg/L seul puis en combinaison avec KI à 0.02%, à différentes températures comprises entre 25 et 55 °C.

Les valeurs de la densité de courant de corrosion i_{corr} , du potentiel de corrosion E_{corr} , de la résistance de polarisation R_p et de l'efficacité inhibitrice du P4VP et du mélange (P4VP + KI) en fonction de la température sont regroupées dans le tableau 8.

Nous constatons que:

- Dans tous les cas, il y'a une augmentation de la densité de courant de corrosion en fonction de la température.
- En présence du P4VP à 5 mg/L, l'efficacité inhibitrice diminue considérablement avec l'augmentation de la température montrant un phénomène de désorption important.
- L'ajout de KI à 0.02% rend l'efficacité inhibitrice quasiment constante dans le domaine de température exploré. Ce résultat montre que la présence de KI a pour effet de stabiliser le film adsorbé à la surface du métal.

La Fig. 6 illustre la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue.

Nous remarquons d'après la Fig. 6 qu'en absence de l'inhibiteur et en présence du P4VP et du mélange (P4VP+KI), les courbes $\ln i_{corr} = f(1/T)$ suivent la loi d'Arrhénius:

$$i_{corr} = k \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (10)$$

où E_a est l'énergie d'activation et k une constante.

Tableau 8. Influence de la température sur l'efficacité inhibitrice et les paramètres électrochimiques de l'acier dans H₂SO₄ 0.5 M sans et avec l'addition de P4VP seul et en présence de KI.

| Milieu | T/ (°C) | E _{corr} / (mV/ECS) | i _{corr} / (μA.cm ⁻²) | R _p / (Ω.cm ²) | b _c / (mV.dec ⁻¹) | P/ (%) |
|--|------------|---------------------------------|---|--|---|-----------|
| H ₂ SO ₄ 0.5 M | 25 | -478 | 1860 | 17 | 230 | - |
| | 35 | -466 | 4720 | 10 | 301 | - |
| | 45 | -470 | 7120 | 06 | 327 | - |
| | 55 | -458 | 11800 | 04 | 366 | - |
| P4VP 5 mg.L ⁻¹ | 25 | -468 | 550 | 76 | 194 | 70.5 |
| | 35 | -458 | 1520 | 29 | 235 | 67.7 |
| | 45 | -451 | 3370 | 15 | 276 | 52.5 |
| | 55 | -451 | 8000 | 07 | 337 | 32.2 |
| P4VP 5 mg.L ⁻¹ + KI 0.02% | 25 | -445 | 80 | 163 | 145 | 95.7 |
| | 35 | -468 | 177 | 76 | 162 | 96.1 |
| | 45 | -471 | 400 | 60 | 175 | 94.3 |
| | 55 | -452 | 510 | 49 | 177 | 95.6 |

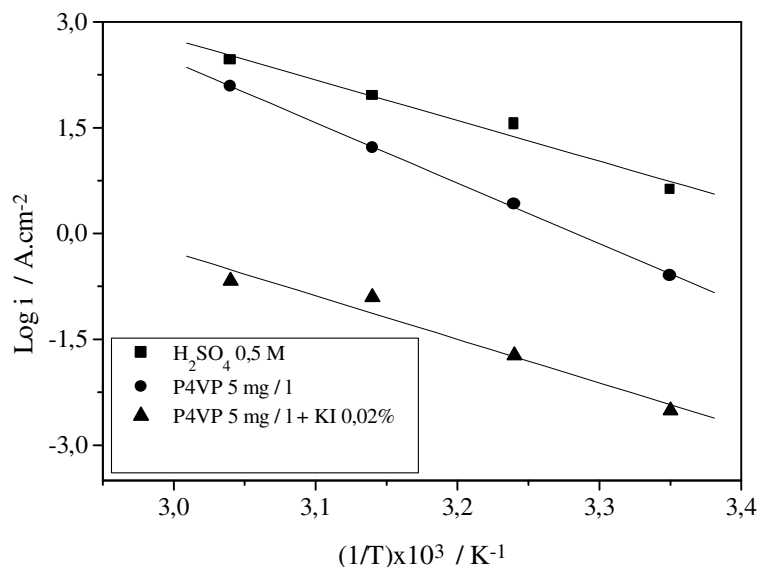


Figure 6. Droites d'Arrhénius sans et avec addition du P4VP et du mélange (P4VP + KI).

Il est important de noter qu'en présence du P4VP, l'énergie d'activation a considérablement augmenté ($E'_a = 71.34$ kJ/mol) et que l'ajout de KI l'a fait chuter à une valeur égale à 51 kJ/mol qui avoisine celle observée dans H₂SO₄

seul et qui est de 48 kJ/mol. Ce phénomène peut être attribué à la chimisorption des ions iodure sur la surface du métal qui se consolide avec la température par suite de l'augmentation de la densité électronique autour des centres d'adsorption. Ceci a pour conséquence de contrebalancer l'effet inverse de désorption qui a lieu lorsque le P4VP est seul. L'existence de ces deux effets antagonistes semble être à l'origine de l'indépendance de l'efficacité inhibitrice du mélange (P4VP + KI) vis-à-vis de la température. Ce résultat montre l'effet positif de KI sur les performances inhibitrices du P4VP aux températures élevées.

Conclusion

Nous avons étudié l'influence des ions I⁻ sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu H₂SO₄ 0.5 M par le P4VP. Les conclusions suivantes peuvent être dégagées:

- Le P4VP s'est avéré un bon inhibiteur de corrosion de l'acier. Son efficacité inhibitrice augmente avec la concentration et atteint 78% à 10 mg/L.
- Des effets de synergie ont été observés entre le P4VP et les ions I⁻. L'addition de KI à la solution fait augmenter d'une manière significative l'efficacité inhibitrice du P4VP.
- L'étude de polarisation a montré que l'ajout du P4VP seul ou en combinaison avec KI ne change pas le mécanisme de décharge des protons H⁺.
- L'adsorption du P4VP, seul et en présence de KI, à la surface de l'acier suit le modèle de l'isotherme de Frumkin.
- La température a une influence négative sur l'efficacité inhibitrice du P4VP, cependant elle ne montre aucun effet en présence de KI.
- L'addition de KI stabilise le film protecteur du P4VP vis-à-vis de la température.
- Les résultats déterminés par les différentes techniques sont en bon accord.

Références

1. R. Agrawal, T.K.G. Namboodhiri, *Corros. Sci.* 30 (1990) 37.

2. M. El Azhar, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci.* 43 (2001) 2229.
3. X.L. Cheng, H.Y. Ma, S.H. Chen, R. Yu, X. Chen, Z.M. Yao, *Corros. Sci.* 41 (1999) 321.
4. M.A. Quraishi, M.A. Wajid Khan, M. Ajmal, S. Muralidharan, S. Venkatakrishnaiyer, *Brit. Corros. J.* 32 (1997) 72.
5. S. Kertit, B. Hammouti, *Appl. Surf. Sci.* 93 (1995) 59.
6. F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, *Corros. Sci.* 42 (2000) 127.
7. M.A. Quraishi, S. Ahmed, M.Q. Ansari, *Brit. Corros. J.* 32 (1997) 297.
8. A.A. El-Meligi, S. Turgoose, A.A. Ismail, S.H. Sanad, *Brit. Corros. J.* 35 (2000) 75.
9. A. Frigani, L. Tommesani, G. Brunoro, C. Monticelli, M. Fogagnolo, *Corros. Sci.* 41 (1999) 1205.
10. F. Zucchi, G. Trabaneli, M. Fonsati, *Corros. Sci.* 38 (1996) 2019.
11. S. Kertit, B. Hammouti, M. Taleb, M. Brighli, *Bull. Electrochem.* 13 (1997) 241.
12. O.R. Khalifa, I.A. Abdul Hamid, S.M. Mokhtar, A.A. Kassab, *Asian J. Chem.* 5 (1993) 749.
13. Y. Abed, B. Hammouti, F. Touhami, A. Aouniti, S. Kertit, A. Mansri, K. El Kacimi, *Bull. Electrochem.* 17 (2001) 105.
14. Y. Abed, Z. Arrar, B. Hammouti, A. Aouniti, S. Kertit, A. Mansri, *J. Chim. Phys.* 96 (1999) 1347.
15. Y. Abed, Z. Arrar, B. Hammouti, M. Taleb, S. Kertit, A. Mansri, *Anti-corr. Meth. and Mat.* 48 (2001) 304.
16. H. Okahara, R. Ueda, M. Kozai, Y. Matsuda, Y. Kera, M. Kamata, *Hyomen Gijutsu* 46 (1995) 851.
17. H. Okahara, M. Kozai, Y. Matsuda, *Hyomen Gijutsu* 45 (1994) 1164.
18. B.M. Abo El Khair, S.M. Abdelwahab, M. Mabrouk El Sayed, *Surf. Coat. Tech.* 27 (1986) 317.
19. M.A. Quraishi, J. Rawat, M. Ajmal, *Brit. Corros. J.* 34 (1999) 220.
20. Y. Feng, K.S. Siow, W.K. Teo, A.K. Hsieh, *Corros. Sci.* 41 (1999) 826.

21. S. Syad Azim, S. Muralidharan, S. Venkatakrishna Iyer, B. Muralidharan, T.Vasudevan, *Brit. Corros. J.* 33 (1998) 297.
22. F. Bentiss, M. Bouanis, B. Mernari, M. Traisnel, M. Lagrenée, *J. Appl. Electrochem.* 32 (2002) 671.
23. Y.E. Krish, S.K. Plyhnov, T.M. Shomina, V.A. Kabanov, V.A. Kargin, *Vysokomolek Soedin A12* (1970) 186.
24. L. Bazzi, R. Salghi, E. Zine, S. El Issami, S. Kertit, B. Hammouti, *Can. J. Chem.* 80 (2002) 106.
25. A.N. Frumkin, *Potentsialy Nulevego Zaryada (Zero-charge potentials)*, Moscow, Nauka 1982.
26. K. Aramaki, H. Nishihara, Proc. 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara, Vol. 1 (1985) p. 67.
27. T. Tsuru, S. Haruyama, B. Gijustu, *J. Japan Soc. Corros. Engng.* 27 (1978) 573.
28. K. Aramaki, *Corros. Sci.* 44 (2002) 871.
29. K. Aramaki, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 588.
30. C. Monticelly, G. Brunoro, A. Priynami, *Surf. Coat. Tech.* 27 (1986) 175.
31. A.E. Stoyanova, A.E. Sokolova, S.N. Raicheva, *Corros. Sci.* 39 (1997) 1595-1604.
32. L.I. Antropov, E.M. Makushin, V.P. Panasenko, *Inhibitors of Metal Corrosion*, Tekhnika, Kiev, 1981.